

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和51年(1976) 8月28日

庁内整理番号

発明の数 1

(全15頁)

1

④ マンガン鉱の高次マンガン酸化物を MnO に還元する方法

審 判 昭48-2672

① 特 願 昭43-4547

② 出 願 昭43(1968)1月26日

③ 発 明 者 ジュー・ワイ・ウエルシュ

アメリカ合衆国メリーランド州

21228 カントンスビル・メイ

ブル・アベニュー35

⑦ 出 願 人 ダイヤモンド・シヤムロック・コーポレーション

アメリカ合衆国オハイオ州441

15 クリーブランド・ユニオン・

コンマース・ビルディング300

④ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

図面の簡単な説明

第1図は還元を受けるマンガン鉱石のベットの中に存在し得る各圏域を示す説明図、第2図は空気及びメタンの反応熱を空気対メタンの比及び温度の函数として示すグラフ、第3図は高次マンガン酸化物の反応熱を示すグラフ、第4図は第1圏域の温度を空気対メタンの比の函数として示すグラフ、第5図は鉱石ベットのガス流れ及び鉱石流れの状態を示す本発明に用いる円錐形装置の略式説明図である。

発明の詳細な説明

本発明はマンガンの高次酸化物の形態でマンガ分が存在するマンガン鉱石を還元する方法に関するもので、特にマンガン鉱の MnO_2 を MnO に還元する方法に関するものである。

マンガン鉱を還元する際に遭遇する最も困難な問題の1つは反応熱の制御である。安定な MnO 生成物即ち外気条件又はこれに近い条件下で再酸化を受けない生成物が好ましい場合には、還元温度が $1300^{\circ}F(704^{\circ}C)$ に近い又は $1300^{\circ}F$

2

より僅かに高いことが必要である。一方還元温度が約 $2000^{\circ}F(1093^{\circ}C)$ 又はこれ以上の場合には、還元される鉱石と一緒に結合して「シンター(焼結体)」を形成してしまう。このシンターは処理するのが極めて困難である。この温度制御の問題を解決しなければならないため、現在行なわれている還元法は高価で困難になつている。

本発明の目的は、普通の酸化物より成るか又はこれを主成分とするマンガン鉱をベット(床)、堆積(pile)又はカラム(column)状で正確な温度制御の下に従来法よりも著しく少い費用で還元し得る方法を得んとするにある。

本発明の方法の基本原理は MnO の高温ベットに空気対炭化水素ガス(例えば天然ガス又はメタン)の比を正確に制御した混合ガスを供給し、次いで、得られるガス状生成物(正味の還元作用をなす)を原料のマンガン鉱のベットのまじりに供給しこれを通過せしめることより成る。これ等の条件は、空気-ガス混合物を還元される鉱石のベットを通して上向きに又は下向きに通過させる場合に達成されることが明らかである。上記ベットの表面に原料鉱が供給される。これらの条件下で MnO の高温ベットは還元を受けた鉱石から構成されることになり、 MnO ベットから流れ出る還元用ガスはこの MnO ベットの上の原料鉱の層に直接送られる。ここに、 MnO の高温ベットは触媒として作用し空気と炭化水素ガスとの反応を促進する。 MnO はこの点極めて有効な触媒で、実際には $700 \sim 800^{\circ}F(371 \sim 427^{\circ}C)$ の様な低い温度に於てさえ任意のガス-空気混合物を理論的生成物が得られるまで反応させることができる。

本発明方法の他の方法にまさる利点は機械的及び熱力学的要因を詳細に議論することによつてはじめて十分に理解することができる。かかる議論は冶金学的品位の軟マンガン鉄(pyrolusite)鉱でその未処理状態で75%の MnO_2 を含有し、

3

還元された状態で84%のMnOを含有するもので以下示す。

第1図には還元される鉱石ベットの存在し得る種々の圏域を線図的に示す。

第1の場合(ケースⅠ):第1図の本発明の方法で理想的に操作するそのまゝの圏域を示す。

第2の場合(ケースⅡ):還元ガスがメタンだけの場合には、圏Ⅰ及びⅡは存在しない。

第3の場合(ケースⅢ):主還元ガスが空気-メタン混合物の代りにCO若しくはH₂(及び不活性ガス)域はCOとH₂の混合物である場合には、圏Ⅰ及びⅡは存在しない。更にこの還元ガス混合物を過剰に流がす場合には、圏Ⅳ及びⅤは一緒になり、圏Ⅵは実際には存在しない。

第2図は空気対メタンの比の函数として又温度の函数として空気とメタンとの反応熱を示す。

1500F(816℃)の曲線は適当な熱勘定で操作するベッドの圏Ⅰ及びⅢにあるMnOの触媒作用の影響下で行われる反応の正味の熱量を示す。

第3図は空気対メタンの比の函数として、MnO₂、Mn₂O₃及びMn₃O₄夫々と空気およびメタンの接触反応のガス状生成物との反応熱を示す。第2図及び第3図に示す曲線は24/1の空気対メタンの比に於ける急激な変化を示す。このことは1500F又はこれ以上の温度に於ける空気-メタン反応の生成物によつて理解することができる。24/1の比では反応生成物は主としてCO及びH₂だけである。24/1の比以下では未反応のメタンが増加し、24/1の比以上ではCO₂とH₂Oの生成量が増加する。したがつて、第2図の場合に於て二酸化炭素および水の生成の際の熱発生の高いことは、24/1以上の比で反応熱が突然に増加する原因となる。第2図により、反応熱は、COとH₂対CH₄の比が増加することが分かる。24/1の比のとき還元用成分はCOおよびH₂のまま残り、従つて反応熱は殆んど同一である。

次の4種の熱消費によつて上記の反応熱を釣合させる。即ち

- (1) 各ガス状成分の温度を所要ベッド温度迄あげるに必要な熱；
- (2) 各固体成分を所要ベッド温度毎あげるに必要な熱(鉱石中に含有される遊離又は化学結合水

4

の揮発に要する熱も包含される)；

- (3) MnO₂をMn₂O₃に熱分解するに必要な熱；および放射、対流、人工的冷却等により系から除去される熱。

いずれの場合にあつても上記熱操作によつて、定常状態下では反応熱及びガス移動熱を代数的に釣合わせねばならず、又前述した如く、還元圏の温度が約1300~2000F(704~1093℃)の大体の温度範囲内に制限される様な方法で釣合

他の還元法との比較

(A) キルンによる還元；

ベッド、堆積又はカラム状の還元系を詳細に議論するに先立ち、回転キルンによる鉱石の還元を、比較の為に以下説明する。ベッド状での処理と異なる次の特徴が、キルンを使つて操作する際の基礎である：

- (1) 鉱石粒子の大きさは、実際の長さのキルン中での滞留期間中に完全に還元される程度に小さくすべきである。
 - (2) 反応物質の熱勘定を反応体の間で厳密に維持する必要がない。これは所要温度に維持する為にキルン壁部から人工的に熱を加えるか又は除去することができるからである。
 - (3) 微細分割固体物質がキルン内を移動するため、キルン内をガスがわずかでも移動して通過すると高価なダスト捕収装置が必要となる。
 - (4) ベッドによる還元とは違つて、石炭又は木炭をキルンによる還元効果的に使用することができる。
 - (5) 高価な合金管及びやつかいな機械保守が必要である。
 - (6) ガス透過性及び熱移動性に影響する各因子により装入物の深さ及び管の大きさが制限され、従つてキルン当りの生成速度が制限される。
- ベッド状での処理に対しキルンによる操作は熱勘定の融通性と固体燃料を使用し得るという2つの例外を除いて一般に不利である。しかし、固体燃料はしばしば天然ガスより高価で、更に好ましくない残留物を残すので、これを用いることは好ましくない。又本発明により提案された方法はベッド内の反応温度(又は熱勘定)を制御する簡単で且つ実際的方法を与えるので、上記の如きキルンによる還元法は何ら有利な特徴を有せぬ。

5

(B) 発生炉ガスによるカラム状での還元；

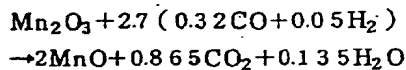
発生炉ガスを用いて鉱石のペットを還元することとは、CO、H₂及びN₂を含有するガス混合物を使用するときの特別の場合となる。ペットの還元で発生炉ガスを用いることをここで比較の為に検討する。代表的ガスは次の組成を有す。

CO	32% (容量)
H ₂	5%
CO ₂	2%
N ₂	61%

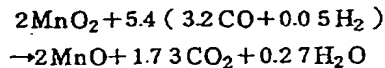
ガス状反応生成物は

CO ₂	34%
H ₂ O	5%
N ₂	61%

最高反応温度を1860°F(1015°C)と考える。この温度に対する平均熱容量は上記生成ガスに対して0.0226 BTU/ft³である。



上記反応により-41400 BTU/モル(2MnO)生成する。



上記反応により-124000 BTU/モル(2MnO)生成する。

熱勘定計算(2モルの生成物MnOに対し)；

入熱：

Mn₂O₃が還元されるときとして1860°Fの高温不活生ガスにより冷鉱石に移動する熱

$$= -39600 \text{ BTU}$$

Mn₂O₃還元熱

$$= -41400 \text{ BTU}$$

移動熱及び

$$\text{反応熱の合計} = -81000 \text{ BTU/モル}(2\text{MnO})$$

必要な熱：

原鉱石として2モルのMnO₂を60°F(15.6°C)から860°F(460°C)にあげるに要する熱

$$= 28600 \text{ BTU}$$

2MnO₂をMn₂O₃(860°F)に熱分解するに要する熱

$$= 34400 \text{ BTU}$$

2モルのMnOと脈石を860°Fから1860°Fまであげる必要な熱

$$= 27400 \text{ BTU}$$

$$\text{必要な熱} = 90400 \text{ BTU/モル}(2\text{MnO})$$

1360°F(738°C)の最高反応温度に於ける同様の計算により次の結果が得られる：

6

$$\text{入熱} = -68600 \text{ BTU}$$

$$\text{必要な熱} = 77900 \text{ BTU}$$

これ等のデータは、すべてのMnO₂がMn₂O₃に熱分解し然る後還元が起る場合には十分高い反応温度を維持することができないことを示す。しかし、実際には熱分解反応は完全でなく、正味の熱は次の2種の方法で系に加えることができる。

(1)生成するMnO単位当り、Mn₂O₃の還元で生成する場合の約3倍の熱が生成するMnO₂(上記2種の還元反応式の反応熱参照)の一部を直接還元すること及び(2)MnO₂がMn₂O₃に分解する際の吸熱をそれに対応して減少させること。幸なことに直接還元を受けるMnO₂に対し熱分解を受けるMnO₂の割合はほとんどが自動的に制御

(Self-regulating)される。従つて反応温度(第1図の図IV)が高い場合には、更に多量の熱が予熱及び熱分解圈(第1図の図V)に移動し一層熱分解が高度に生ずる。またその逆である。

2つの因子が下記の方法でこの系の自己制御能力に影響を与える。(1)ガス流速が増加するにつれて多量の還元ガスが還元圈を通過し予熱及び熱分解圈に入り、ために第1図に圈(IV+V)として示す中間圈を絶えず拡大させる。そのため、こんどは、直接還元するMnO₂の割合は過剰になり、温度があがりすぎることになる。(2)鉱石のフィロ寸法が大になると還元速度及び熱分解速度ともに低減する。これ等の速度因子の組合わさつた影響によつても中間圈(IV+V)は広がりMnO₂の直接還元の割合が増加して温度が一層上昇する。

一連の操作条件の極端な場合は、発生炉ガスを用いて鉱石ペットを還元する場合である。ガス流速を極めて速くすると、反応圈IV及びV(第1図)は1個の混成圈となり、圈VI(第1図)は実上消滅する。これ等の条件下では、MnO₂の直接還元による過剰の熱を鉱石ペットの頂部より除去し(MnO₂の直接還元の割合が還元処理の略100%の場合)、この様にして混成圈の温度を制御するのである。この方法では還元ガスの量が約2倍必要である。

ペット内の鉱石の還元を発生炉ガスを用いて実施することが容易で且つ實際的であるとしても、鉱石ペット内の温度が上昇し過ぎない様にガス流速及び/又は鉱石粒径に関して制限的条件を課す必要があること明らかである。更に発生炉ガスに

は初めから好ましくない硫黄不純物が含有され且つ値段、便宜さ及びメンテナンスに関して好ましくない。わずか Mn_3O_4 水準に対応する量の酸素を含有する鉱石の場合に於ても、発生炉ガスにより還元するのに最も好ましい条件下では、不十分な反応熱しか得られない。

空気-メタン混合物を用いることにより、発生炉ガス還元とは異なり、還元速度(ガス流)並びに粒径範囲に関し広い範囲が使用可能であることが、鉱石還元の際の熱収支分析でわかる。更に、 Mn_3O_4 の酸化水準でマンガン酸化物を含有する鉱石の還元をも調整できる。

空気対メタンの比を変えると、両極端の場合が明らかになるふと勿論である。つまり、空気対ガスの比が9.6/1(完全燃焼するための理論化)に近づくにつれてベットの温度があがりすぎる(3000F-1649C-以上)ことは自明のことである。第2図及び第4図に於て、5/1又は4/1に近い空気対ガスの比が実際の上限を示し、図Iに於ても2000F(1093C)に近づくか又は2000Fを越えることが容易にわかる。空気対ガスの比が零(即ち純メタン)である還元ベッドの熱特性は明らかでなく、この極端な場合は本発明に対する重要な意味を有するので、次にこれに注意深く分析し、実験結果と比較する。

最高反応温度を1860F、 MnO_2 が100%直接還元されたと仮定する。還元圏域から発生する CO_2 と H_2O の平均熱容量は0.0255 BTU/ft³である。

熱収支計算(2モルの MnO の生成物に対し)
入熱:

低温鉱石圈に移る熱

$$= (0.0255)(378)(1800)$$

$$= -27000 \text{ BTU}$$

還元熱

$$= -58300 \text{ BTU}$$

保持され、生成される全熱

$$= -85300 \text{ BTU/モル}(2MnO)$$

必要な熱:

原料鉱石及び反応生成物を60Fから1860Fにあげるに必要な熱

原料鉱石を60Fから860Fにあげるに必要な熱

$$= (174/0.75)(0.16)(800)$$

$$= 29600 \text{ BTU}$$

MnO 及び脈石を860Fから1860Fにあげる熱

$$= (142/0.84)(0.16)(800)$$

$$= 27000 \text{ BTU}$$

$$= 56600 \text{ BTU/モル}(2MnO)$$

従つて仮定的に100%の MnO_2 が直接メタンにより還元される場合には、85300-56600 BTU即ち28700 BTUの過剰な熱が各2モルの MnO 生成物に対し生成する。従つてこの仮定した1860F(1015C)の温度は安定した条件を表わさず、反応温度は上昇する。実験データは実際の結果であるべきものと逆であることを示した。事実、還元ガスとして純メタンを用いる場合には還元圏の温度は還元が中止してしまふ程度に低下する。この矛盾した事柄に対する理由は既に挙げた。即ち高温の不活性ガス状還元生成物により、未反応鉱石に十分な熱が移動するために MnO_2 の殆んど全部を Mn_2O_3 に熱分解するのである。計算によると、理論的バランスは、実際の還元が起る前に約30%の MnO_2 が Mn_2O_3 に熱分解する場合に達成されるが、実験によるとそのような熱勘定は存在しないことから、30%よりいくらか多い熱分解が予熱-熱分解圏(第1図の圏V)で起らねばならない。

従つて、0/1~4/1の空気対メタンの比の間どこかに、必要な熱勘定が得られる空気対メタンの比が存在せねばならない。このことは事実正しいことを見出し、更にこの範囲は本発明方法を極めて実際的なものとするに十分広いものであること確めた。操作範囲が比較的広いことに対する理由の1つは、 MnO_2 から Mn_2O_3 へ熱分解程度の自己制御としてすでに議論した。この点に関し1つ補足する必要がある。即ち高温還元圏は発生するガスの温度により熱分解圏に更に多くの熱を送るだけでなく、発生ガスの容量も更に大であるということである。即ち直接還元を受けるすべての MnO_2 は付加的熱の給源であること勿論で又生成する MnO のモル当り Mn_2O_3 が与える量の2倍の容量のガス状生成物を生成させる。

本発明方法により普通の冶金学的軟マンガン鉄の鉱石を還元する為の空気対メタンの比は、約2/1~3.5/1の範囲内にあることを見出した。ベッド表面の単位当りの著しく高い生成量を望むか又は著しく粗い鉱石が含まれる場合には約2/1又は

9

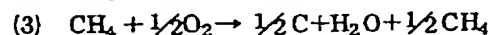
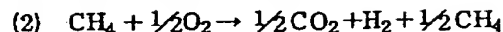
これより低い比を必要とする。ここに包含される諸因子は発生ガス還元と関連してすでに議論したところである。逆に、微細鉱であつて、あるいは著しく酸素含有量の少い鉱石であつて低ガス流速の場合は、約3.5/1又はこれより大なる空気対メタンの比を必要とする。2.4/1の空気対メタンの比が普通の処理範囲内に含まれ、包含される方程式が簡単である為に、この空気-ガス比に対し完全な熱分析が行われる。どちらの側の空気/メタン比にするかは、それが適当であるかどうかによつて結論がくだされる。

第1図に於けるMnO 圈 I, II及びIII内に起る反応及び熱の影響は本発明全体に極めて関係があるばかりでなく、独特のものである。MnOが触媒として作用して空気対メタンの低い比で空気-メタン反応を促進し、更にかかる反応が700~800F(371~427℃)の様に低い温度で起り得ることは既に述べた。さらに、極めて重要な補足をすれば、空気-メタンの反応はMnOベッドで達成されその温度は400F(204℃)の程度の低温度であることである。これを達成する方法は実際には2段階である。(1)空気対メタンの比を普通より若干高く例えば3.5/1の比に選定してかかる冷MnOベッドを反応性にする。(2)ガスの吹込を始める場合には、空気-メタンの接触反応が400F(204℃)の様に低い温度で著しく不活発であるので、最初におこる反応は空気とMnOの間の反応である。然しMnO反応は空気-メタンの反応を始めるに必要な温度に加熱帯の温度を上昇させる熱を発生し、事実ベッドを通過する吹込空気だけで十分な熱を発生し得る。

空気-メタンの接触反応が始まると、MnOの酸化はこれ以上起らず、反応熱は特定の比に特有のものとなる。空気対メタンの3.5/1の比は約1550Fで生成物のガスを生成する(第4図参照)。上方又は下方へ床を通つて移動するかかるガスは漸次ベッド全体を1550F(843℃)迄温度を上昇させ、原料鉱石を表面におく場合には再び還元処理を達成する。空気-メタンの比を普通の処理規準迄調整する。

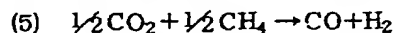
第1図の圈I及び圈IIIに於て行われる空気-メタン反応の熱力学的分析は本発明の方法に全く適用し得ることが分る。2.4/1の空気の比即ちメタン1モル当り1/2モルのO₂で、次の式が可能であ

る:



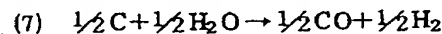
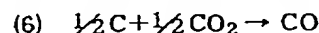
各反応の自由エネルギーを調べると、反応(1)は800~1000F(427~538℃)間で極めて僅かで、反応(3)は反応(2)より若干優勢であることが分る。1500F(816℃)で反応(2)及び(3)はいづれも僅かで、反応(1)が主として行われる。

第2図に種々の温度に於て空気対メタンの比の函数として上記反応により発生する熱を示す。第4図の曲線は、生成ガスが達する温度によつて、反応熱と生成ガスの熱容量とを相互に関連づけたものである。第4図の曲線のA, B及びC部は当該還元処理に対し特別の意味を有する。曲線A部は連続する線として示す。これは反応の熱が反応(2)及び(3)によるものが主でこれ等の反応は該当する温度範囲に亘つて重要には変化しないからである。曲線B部は点線として示し、これは反応(2)及び(3)が主になるところから反応(1)が主になる推移を表す温度範囲にあてはまる。反応(1)の熱は全く低く反応(2)及び(3)の熱の約1/8で、この曲線は1400F(760℃)の下で鋭くまがる。反応(1)が優勢である温度水準と一致して次の付加的2反応が負の自由エネルギーを発生する。



反応(4)及び(5)は極めて大きい吸熱反応である。反応(2)及び(3)の生成物から同時に(又は主として)起るこれ等の吸熱反応ガス温度を安定化しプレート線C部の形成する。C部を越えると、燃焼生成物中の過剰のCO₂及びH₂Oにより、ガス状生成物の温度が急上昇する。

次の付加的2反応が行われる:



これ等の反応(6)及び(7)は約1300F(704℃)以上で負の自由エネルギー変化を示し、両反応は吸熱であるが反応(4)及び(5)より僅かである。

これ等のデータは第1図の圈I, II及びIIIに適用し得る。第4図から普通の空気対メタンの比の範囲内で圈Iの温度は1250~1350F(677~732℃)で比較的一定であることが明らかである。更に反応(6)及び(7)はこの温度範囲内で進むの

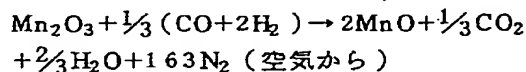
11

で、反応(3)により生成する炭素はいずれも鉱石粒子の表面から殆んど除去される。圈IIに於ける温度(1250~1350F)は圈Iで生成する温度と同様の温度を維持する。圈IIを通り移動するガスは大部分がCO₂, H₂O及び未反応のCH₄である。5

空気対メタンの比が24/1の場合、吸熱反応(4)及び(5)を進める程の余分の反応熱は生じない。然し、圈IIIに於て空気-メタン反応ガスは温度の高いMnOに遭遇する。事実圈IIIの頂部の温度は還元圈IVの温度に極めて近い。実験的測定によると圈IVは1200F(649℃)の様な低い温度から1900F(1038℃)の様に高い温度の範囲にあり、これはガスの吹込み速度と鉱石の粒子の大きさに左右される。圈IVの高い温度が存在する場合には、圈IIIのMnOが熱貯蔵体として作用し、これから熱が吸熱反応(4)及び(5)に供給される。計算によると圈IVと圈IIの間の温度低下が400F又はこれ以上である場合には、還元ガスが圈IVに達する前に反応(4)及び(5)を完了するに十分な顕熱を供給する。吸熱反応が行われている為に圈III(存在する場合)の温度勾配は比較的鋭い。同様の理由の為に圈IVに入るガスの温度は圈IIIに入る前のかかるガスの温度より僅かに高い。15

圈IVに於てはマンガンの酸化物の活発な還元が行われ、反応熱が発生する。上述の如く、圈IVは25 1200~1900Fの温度範囲を有する。ここで検討の為1800F(982℃)の温度を上限とし、1200Fの温度を下限とする(1200Fの様な温度は極端な値で、実際には回避する)。

まず、両例に於てMn₂O₃を還元を受ける唯一の30 酸化物とすると、この際還元反応は次の通りである。



1800Fの場合:

入熱:(生成する2モルのMnOに対し)

$$(60 \sim 1800\text{Fの生成ガスの平均熱容量} = 0.0236\text{BTU}/\text{ft}^3)$$

高温生成ガスにより圈IVから圈Vに移動する熱

$$= (1740)(0.0236)(378)(1.63)$$

$$= -25300\text{BTU}$$

還元熱(第3図参照):

$$= -32200\text{BTU}$$

移動し、生成した全体の熱

12

$$= -57500\text{BTU}/\text{モル}(2\text{MnO})$$

必要な熱:

鉱石を60Fから860Fにあげるに必要な熱

$$= (174/0.75)(0.16)(800)$$

$$= 29800\text{BTU}$$

2Mn₂O₃を熱分解するのに必要な熱

$$= 34400\text{BTU}$$

2モルのMnOと脈石を860Fから1800Fに

あげるに必要な熱=(142/0.84)(0.16)

$$(940) = 25400\text{BTU}$$

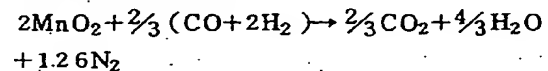
必要な熱の合計=89600BTU/モル(2MnO)

圈IVに於ける還元がすべてMn₂O₃に基づくも

のである場合には、熱勘定は1800Fでは収支が合わない。この不均衡は各MnO2モルに対し必要とされる熱より入熱が32100BTU少い。

次に、生成物MnOの25%が第1図の圈(IV+V)に於てMnO₂から還元され、生成物MnOの残りの75%が圈IVに於てMn₂O₃から還元されると仮定する。

MnO₂の還元反応は



入熱:

圈IVから圈Vおよび圈(IV+V)に移る熱

$$= (1740)(0.0236)(378)(1.63 \times 0.25)$$

$$= -31600\text{BTU}$$

反応熱(-32200×0.75)+(-110000×0.25)

$$= -51600\text{BTU}$$

移動し生成する全体の熱

$$= -83200\text{BTU}/\text{モル}(2\text{MnO})$$

必要な熱:

必要な熱合計=89600-(34400)(0.25)

$$= 81000\text{BTU}/\text{モル}(2\text{MnO})$$

従つて75%より僅かに多いMnOが圈Vに於て熱

35 分解を受け、尚25%より僅かに少いMnOが圈(IV+V)に於て直接還元される場合に、熱勘定が合う。

1200Fの場合:

入熱:

40 高温生成ガスにより移動する熱

$$= -19000\text{BTU}$$

還元熱=-30200BTU

移動し生成する熱合計

$$= -49200\text{BTU}/\text{モル}(2\text{MnO})$$

13

必要な熱:

原料鉱石を860Fにあげるに必要な熱
= 29800BTU

MnO₂をMn₂O₃に分解するに必要な熱
= 34400BTU

生成MnOを1200Fにあげるに必要な熱
= 9200BTU

必要な熱合計=73400BTU/モル(2MnO)

この例に於ては熱の不足量は32100BTUではなく24200BTUで、熱平衡を得るためには約19%のMnO₂が直接還元されることが必要であることが分る。

上述の熱分解程度の相異は還元の低温度に対する結果ではなく理由であることが明らかである。

高度(更に効果的)な熱分解は微細鉱石であることと共にガス吹込速度の遅い場合に起り還元圈の温度を低くする。更に1200Fの場合に対する熱勘定計算を適格にする必要がある。還元圈が1200Fにある場合には、吸熱反応(4)及び(5)に対しベッドからの余分の熱は期待できない。この熱は還元反応により供給される(即ち上述の19%より多くのMnO₂が直接還元される必要があるが、かかる割合は存在しない)か又は空気-メタン混合物に付加的な空気を加えることにより供給せねばならない。実際には後者が好ましい(事実効果的)操作には必要である)。従つて微細鉱石ベッドを比較的低い速度で還元せねばならない場合には、空気対メタンの更に高い比を必要とし、好ましくは反応圈温度を少くとも1400F(760℃)にあげるに十分高いことが必要である。

空気対メタンの比を調整することにより還元ベッドを適当な熱平衡にすることができたと仮定する。記載せる如くこの適当な比は2.4/1以下か又は2.4/1以上のいずれかの範囲になる。空気対メタンの比が2.4/1と2/1の間るとき圈I、II及びIIIに於ける条件にはほとんど変化が観察されない。然し圈IVで発生する還元熱は著しく低下し(第3図参照)、MnO₂がMn₂O₃に熱分解する程度の一層低いのを補う。空気対メタンの比が2/1より低い場合には、ベッドを通じて対応する変化を伴い圈Iの温度が著しく変化し、鉱石粒子上に炭素が僅かに沈積する。空気対メタンの比が1/1以下では、空気-メタンの接触反応が順調に行われず、Mn₃O₄の循環が起ることになる。

14

空気対メタンの比が2.4/1から3/1より僅かに大である範囲に於ては、圈I及びIIは温度に関して著しくは変化しない。然し、反応(4)及び(5)によつて吸収される熱が空気-メタンの反応だけからより一層多く与えられるとそれだけ、圈IIIは更に広くなり、この圈の出口ガスは圈IVの温度に若干近づき圈IVに入る。還元熱は2.4/1以上の比に於ては変化せずそのままであるがMnO₂がMn₂O₃に熱分解する程度が大になるための反応熱の損失を空気-メタンの反応の付加的熱が補う。3.5/1以上の場合には、ベッド全体に亘る温度は急速に上昇し、約4/1のときは、圈I、II及びIIIに於ても、付加的還元熱を除いても、2000Fの制限温度に近づく。この範囲内のガス-メタンの比は酸素含有量の極めて低い鉱石に使用される。

この他重要ないくつかの事項(以上に述べた以外)がある。

- (1) 本発明の方法に於て還元の半分以上が水素で行われるということは重要なことである。このことは、粗な鉱石を用いる場合に鉱石の全体の中心部に水素が拡散する速度が一酸化炭素の場合の約3 1/2倍であるので、有利である。この結果還元圈は一層狭くなり、圈IVとVの間での熱交換が一層有利に行なわれる。このため、還元熱を40%ほどだけ減少調整し得るということと相俟つて過熱の危険なしに高速度で粗鉱石を還元することができる。
- (2) 還元圈に入るガスは還元性成分を高い割合で含有し：普通の操作範囲内での最高の空気対メタン比に於ても約50%の還元性成分を含有する。このことは生成物単位当り比較的低いガス流を意味する。鉱石ベッドを通してガスの吹込を大にすることは、普通好ましくない。微細鉱粒子がガス流と一緒に移動し、ポケット状に集積しガスの分布が悪くなるからである。
- (3) 適当なベッドで一度処理が始まるとメタンの利用に関して実際には100%有効で、還元の75~80%はMnO₂から行われる代りにMn₂O₃から行われるので、この処理は極めて経済的である。
- (4) 反応床の表面は低温で、操作の危険は最低である。
- (5) 空気-メタンの反応によるMnOベッドの平衡温度は、一般に、還元圈温度如何に拘らず、

15

安定なMnO を生成するに十分である。

- (6) 部分的融解即ち「シンタリング」しない様に最高温度を制限することが好ましい。然しMnO生成物が部分的に融解するのが好ましい用途がある。従つて空気対メタンの比を大にして「シンター」をつくることができ、更に重要なことは「シンター」の程度を制御し得ることである。還元ベットの形態及び操作上のパラメータを検討する前に、以下に示す如く空気対メタンの比の適当な選択と互に関係する種々の因子を表にまとめて説明することは好ましいことである：

低い範囲の空気対 メタン比を示唆す る因子	高い範囲の空気対 メタン比を示唆す る因子
① MnO ₂ 含有量の極めて高い鉱石	① 低次酸化物の割合の多い鉱石
② 大粒径の鉱石	② 小粒径の鉱石
③ 大きな生成速度 (又はガス流)	③ 小さな生成速度 (又はガス流)
④ 第1図の圈I及びIIに対応するMnOすべてを連続除去する連続法	④ 回分法
⑤ 活性MnOが望ましい場合	⑤ 微量の炭素も全く含有せぬ生成物を望む場合
	⑥ 著しく湿潤する鉱石
	⑦ 極めて安定な鉱石が望ましい場合

上述の還元法の適応性につき記載したが、この適応性は還元処理を実施する装置の形態にも同様に当てはまる。還元鉱石ベットの熱平衡と温度制御の問題はその方法自体により自然に解決されるので、プロセス全体の装置の設計は次の3つの問題に関係するだけである。

- (1) ベット内に於ける適当なガス流パターン；
 - (2) 適当な鉱石流のパターン（(1)と(2)の相関関係は普通重要である）；及び
 - (3) 還元プロセスに生成物のMnOを関与させ次いで該MnOを冷却する手段
- 一定の鉱石ベットを通過するガスの移動は下記の事項に影響を受ける。
- (1) 容器とベットの境界面。ベット内に於けるよりはこの界面に於てガス流速が大である顕著な

16

傾向がある。

- (2) ベット内の鉱石粒径の分布。鉱石の供給パターンが粒子大きさのセグリゲーション（分離）をもたらすようなもの場合には、ガスの流れは微細粒子の割合の多い場所をバイパスする傾向がある。
- (3) ベット内の温度分布。単位時間当りのガスの重量で示すガス流はベットの低温の部分で最高となる傾向がある。
- (4) 通路の長さ。最高のガス流は最も短いベットの通路で見られる傾向の有ることは明らかであり、また重要である。

空気中に於けるMnOの安定性は還元された際の温度に左右されること極めて大である。然し先ず適当な温度に冷却しない場合には、最も安定なMnOでも開放装置に於ては取扱うことができない。普通MnOは大気に曝す前に少くとも300°F（149°C）に冷却せねばならない。

ビン(bin)又は円錐形容器内の鉱石の移動について云えば、粒状物質はすべてビン又は円錐形容器の周辺部より中心部から急速に流出する顕著な傾向がある。

操作上のパラメーターの見地から最も簡単な形のベットは静止したものである。本発明の方法を行うためには静止ベットは種々の独特の利点を提供する。即ち平たい表面上に単一堆積（以下パイルという）を形成した特定の場合は特に利益があり、以下詳細に述べる。

堆積（パイル）還元

本発明の方法を鉱石の堆積（パイル）還元に行うには極めて簡単な費用のかからない装置を用いればよく、普通入手し得る物理的形態のマンガン鉱即ち直径1インチ（又はこれ以上大でもよい）の様に大きい粒子から微細形態までの大きさの材料に適用するのに理想的である。これは回分法である。これは地面の上で行うのが好ましい。この方法を行うためには、浅い孔を大地に掘り、ここに分布室（ガス分布室）を造りこの際有孔煉瓦又はブロック（hole briks or bloiks）の「ゆかーfloor」を2列に平行に置き上記2列の煉瓦又はブロックを1列の煉瓦又はブロックで架橋して分布室全体に亘り格子を形成する。これ等の煉瓦をモルタルを用いることなくおき、注意深く離間させて多数の間隙を形成する。入口

17

管の一部を大地に埋設し、その排出端を「分布室」内に設け、外部の他端を分枝して以下に詳述する如く複数個のガス給源に連通させる。鉍石の円形パイルを形成せんとする場合には、分布室及び穴を正方形又は長い方の軸が短い方の軸より余り長くない長方形とする。鉍石の細長いパイル即ち「ウインドロウ(windrow)」を形成せんとする場合には、穴を細長い溝とし、この溝内の分布室もそれに対応させて細長くする。いずれの場合に於ても、格子の頂部が隣接する土地の高さと略向い合う高さにある様子を深さ迄掘る。断面の長さが約12フィートの鉍石パイルに対しては断面の長さが約18インチの分布室が特に適する。

入口管の分枝した外側端部に、(1)微圧下の空気給源、(2)選定した炭化水素流体給源及び(3)比較的低温の不活性冷却ガスの給源(後者は更に後述する)から夫々井を設けた複数個の導管を導く。

回分操作を始めるために、少量の還元すべきマンガンを鉍を格子全体に亘り(例えば格子上に)小パイル状におき、マンガンの高次酸化物がMnO₂にまで所定速度で還元される高温(約800F〜約1200F)に加熱する。この最初の加熱を、上記分布室から鉍石に導入する流体燃料及び空気の燃焼性混合物を鉍石の小パイル中で燃焼させることにより行う。然し、前述の格子におく木炭の更に小さいパイルを前述の格子のうえに置き、その周囲(即ちその上部を覆つて)に前述の鉍石の小パイルを形成し、木炭に燃焼し、更にこの燃焼する木炭に燃焼を維持する空気を制御した分量吹込み(上記分布室から導入する)、この間それぞれ極めて薄い層としての鉍石を連続的に投入し、燃焼する木炭のパイルを緩徐に被覆して上記初期の加熱を行うのが好ましい。パイル上に鉍石を添加するには、操業者がシャベルいつぱいの鉍石をかかるとしてパイルの中央部又は周辺部全体に1度に撒布させる。

鉍石をパイルの周辺部に添加するには比較的薄い層として行うこと及びこの鉍石薄層は鉍石がパイルの側方斜面上にカスケードする様な方法で供給し、このため鉍石粒子はパイル表面で分級されて分布し、小粒子より最も粗い粒子が早く且つ遠くのところより地面に近い粒子は相対的に極めて粗大であり従つて大きな隙間ができることによりこれをガスが容易に通過することはこの方法の重要

18

な特徴である。

下部に位置する木炭が燃焼してしまうまでには、鉍石の被覆は生長して相当に大きくなるが尚小さい鉍石の小パイルが形成される。燃焼する木炭を被覆する鉍石の層は燃料の完全燃焼を妨げる傾向があり、燃焼用燃料はCOガスを発生し、これは高温で有効な還元ガスであるので、前記鉍石層内を外方に向つて放射状に通過する際に鉍石を加熱し(この際普通存在する吸収した水を駆逐する)この温度を1000〜1100F(538〜593℃)に上昇させ同時に鉍石中に存在するマンガンの高次酸化物をMnO₂に還元する。この還元は激しい発熱反応であるので、還元を受ける鉍石の温度は普通約1700〜1800F(927〜982℃)に上昇する。従つてパイルの表面の下部僅か数インチに赤色高温の活性還元層又は圈が維持され、この高温加熱層を外側に向つて放射状に移動するガスが、新しく投入される鉍石の最外部層に熱を伝える。

相当に生長したが尚小さく且つ内部で還元が行われているパイルが形成された場合には直ちに操業者はガス状炭素質燃料を含有するガス混合物を上記分布室に供給する。この混合物はメタンに富んだ天然ガス(以後しばしば単に「メタン」と称する)と空気の混合物を相互に制御した量で且つ鉍石パイル内の還元の進行速度に対し制御した合計量で用いるのが好ましい。高温のMnO₂は効果的な分解剤であるので、空気-天然ガス混合物が高温鉍石と接触して加熱されるにつれてこの混合物はCO, H₂, CO₂及びN₂(若干の未分解CH₄と一緒に)を主成分とする混合ガスに分解される。この様に混合し分解する空気及び天然ガスの相対量を約3対1の比に調整する。このパイルを構成する間、操業者はパイル内に温度計を挿入して温度分布を測定するのに使用し、天然ガス及び空気の相対量を調整して予め定めた温度圏を比較的一定に維持する。鉍石が極めて高い品位の場合には、この比を2:1に近づくように変えるが、鉍石が著しく多量の脈石を含有するか又は異状な分量の吸収水を含有する場合には、この空気-天然ガス比を4:1に近づくように変えることができる。

上述の如く鉍石はパイルの周辺部に投入するが、粒子の分離(セグリゲーション)によつて地面(ground)に最も近い粒子が鉍石のうちの最大の粒子となる如くするものである。前述の正味の還

19

元作用を有する混合ガスを供給し続けながら操業者は上述の方法で鉍石を添加し続け、かかる添加を鉍石バイル内の温度分布パターンに厳重に注意して行う。この温度パターンは実際には可視的に確めることができる。というのは、放射状に外方5 に向つて移動するガス混合物が最も容易に出離し得る圏をどこに見出したとしても、常に、その圏は最も早く高温に加熱され、しかもバイル内のこの最高温度圏は外部表面の最も近くにあるからである。バイルから逃散する排気ガスは多量の水蒸気10 を含有するので、バイルは可視的に蒸気を発生する。蒸気を最も多量に排出する表面上の点は最も温度の高い点である。操業者が排出蒸気の密度が不均一の場合及び場所を見出した際には、常に早い速度でかかる高温点に、かかる点から発生する蒸気の濃度がかかる点を包囲する場所の濃度と同様になるまで鉍石を供給する。理想的状態に於ては、バイルの全表面に亘つてバイルから均一濃度15 で蒸気が発生する。諸条件が任意の長さの時間に於て理想的でないので、操業者は蒸気を発生するバイル上を監視し、次にシャベルいつばいの鉍石を蒸気の多量に見られる場所に添加する。つまり、高温の点に鉍石を供給するのである。

この操作を行う間、常に、分布室からバイルに入る天然ガス及び空気は、この混合物が最初に接25 触する高温度の還元された鉍石により急速に高温度に加熱され且つこの混合物は CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2 及び未分解の若干の CH_4 に分解される。分解されると同時にかかるガスは約 1000°F (538°C)又はこれ以上に加熱される。これ等の高温還元ガス30 はバイル内を放射状に外方に向つて通り未還元鉍の上部層に達し、未還元鉍から水を駆逐し、加熱し、かかる鉍石を MnO に還元する。適当な操作を行うと実際に CO 又は H_2 を含有せぬか又はごく僅かな CO 又は H_2 しか含有しないガスがバイル35 の外部表面から発生し、このガスは簡単に言うと水蒸気、二酸化炭素及び窒素である。

バイルが生長するにつれ放射状に外方に向つて進む還元が、バイルの実際の表面の下の僅か2又は3インチの層で起り、操業者がシャベルの先端40 で鉍石を押しつける場合には、表面の真下の赤色高温の新しい(できたばかりの還元)鉍石層を見出すことができる。

鉍石のバイルが生長しつづけると、固有的に全

20

体の形が変わり、次第に地面に拡がつていかなくなる。有効な還元を受ける層の角(換言すれば最高温度の圏の角)が鉍石の安息角の傾斜に等しくなる場合には、バイルに鉍石を供給するのを停止す5 る。この段階で生成するバイルは未還元又は還元の不完全な鉍石の薄層が表面上に存在する鉍石より構成される。鉍石をこれ以上連続供給しても、熱パターンが鉍石パターンに追従することがもはやできず、また鉍石層のベース部が著しく厚くな10 がつて還元が行われない様になる。一人で操業する場合には、この段階に約20時間で達する。然しバイルの側部に鉍石を供給するのを休止した後若干時間(例えば $1/2$ 時間)分布室を通して天然ガスを供給しつづけ、鉍石の最後の外部層の還元を15 行うに十分な還元ガスを供給する。この状態に達した後直ちに分布室からバイルを外方に放射状に通過し MnO を酸化せぬ冷却ガスに天然ガスを置換えて鉍石全体を、空気の下で還元された鉍石の MnO が再酸化されぬ温度まで冷却する。これを達成した後直ちにこの回分法は終了し、還元した鉍石を例えば動力シャベルで取出し、更に使用する為移動する。次いでこの回分法を繰返し行20 う。

上述の「冷却用ガス」は MnO を酸化しないガスならいかなるガスでも使用することができる。25 即ち常温の窒素又は二酸化炭素を任意適当な給源から用いることができる。この代りに CH_4 、 CO 、 H_2 等の如き冷還元ガスを使用するのが好ましい。この場所で(1)天然ガスの燃焼性含有物に対し化学量論的量の酸素を含有する分量の空気天然ガスを燃焼し「中性ガス」を生成し、(2)この燃焼ガスを例えばこのガスを噴霧水中に通すことにより冷却して経済的に操作し得る冷中性ガスを生成させることができ、次いで上記入口管を通し上記分布30 室にこの所謂不活性冷ガスを吹込み還元済鉍石バイルに通すことができる。水蒸気は MnO の僅かな部分を再酸化するが水蒸気も冷却剤として使用し得ると考えられる。水蒸気を用いて冷却する最も悪い点は、 MnO が水の沸点に近い低い温度に40 冷却されると水蒸気は MnO を水和し、このマンガンの水和物は常温でも空気中で不安定であるということである。従つてこの点で水蒸気は工業的に適当な冷却剤ではない。

この方法は任意の普通の粒径分布(例えば最大

21

の塊の直径が2~3インチより大きくなく、大部分が $\frac{1}{2}$ インチの網目を通過する微細鉍範囲)を有する粉碎した鉍石を用いて操作する。すべての粒子を $\frac{1}{2}$ インチ以下の微細粒子に粉碎するのは経済的に適当でない。所要の粒子分布(微細粉が5著しく多くない)を得るにはジョークラッシャーで粉碎する。

本発明の方法を実施する為の特定例に於ては、マンガン鉍を粉碎し $3/8"$ 直径の網目を通過するもので微細粒子に至るまでのすべての大きさの10粒子を含有する鉍石を用いた。このマンガン鉍は大部分が MnO_2 として48~50%のMnを含有し、残部は普通の脈石成分 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , H_2O 及びアルカリ金属酸化物並びにアルカリ土金属酸化物であつた。この原料はシャフト15型(shaft-type)還元装置では還元することができなかつたものである。この理由は原料中の著しい分量の微細粒子により許容し得ぬ高い逆圧が発生する為である。又実用的長さの間接加熱還元管式炉でも普通の供給速度で還元することはできなかつた。これは原料の若干のものは極めて粗いからである。明らかな如く、本発明の方法に於ては現在従来法として知られている方法のいずれの方法でも処理できなかつた原料を有利に取扱うことができた。

上記鉍石を使用し、約 $48 \times 18 \times 4$ (各インチ)の分布室で鉍石の丸形パイル(round pile)を用いて加工する本例に於ては、操業者は約25 cfmの天然ガスと75 cfmの空気を分布室に供給した。還元した鉍石の圈内に維持した温度は301300~1400F(704~760℃)で、活性還元圏(パイルの外部表面下僅かに1インチ又は1インチ程度下の赤色高温層)に於ては、温度は約1800F(982℃)であつた。操業者は漸次新しい鉍石をシャベルいづばいづつ乾燥(加熱)点に供給して35均一な加熱パターン及び均一な拡散(蒸気発生)パターンを維持した。約17トンの新しい鉍石を供給した際パイルの生長を終りとし、この段階に於て、パイルの高さは約4.5ftでパイルの側部は鉍石の安息角をなした。操業者は19時間後鉍石40の供給を停止し、次いで約1時間ガス混合物を供給し続けた。然る後低温のガス状燃焼生成物(天然ガスを中性の火焰で燃焼し、このガス状燃焼生成物を水噴霧中に通して冷却してつくつた)を分

22

布室に通し、ベット内を放射状に通過させた。この冷却段階をつづけて鉍石が空気中で安定する例えば300F(149℃)の如き点まで鉍石の温度を低下させた。

すべての場合に、1回の操作に約50時間かかつた。

この様に処理したパイル内の物質の試料を採取し、 Mn_2O_3 及び MnO_2 の含有量を分析した。表面から2インチ又はこれ以下の物質は MnO より高次の酸化物の状態のマンガン分を全く含有していなかつた。

同様の処理を細長い「ウインドロウ」形のパイルを対応する細長い分布室上に形成して操作することができる。

天然ガスの代りに発生炉ガスを使用する場合には、空気(又は他の酸化性ガス)を添加することなく行うことができるが、この様にすることにより高温の還元された鉍石中で天然ガス-空気混合物が分解される極めて経済的な利点が失われる。他方石炭を空気で燃焼することによりパイル内にCOのみ発生させねばならぬ場合には、この結果発生する極めて高い燃焼熱によりパイルの外側部分を加熱する一方高温発生付近のすべてのものを融解し、著しく好ましくない大量のクリンカーを25形成する。

マンガン鉍につき実施した如く本発明の方法は下記の如き他の経済的利点を伴う。 MnO 即ち還元したマンガン鉍の従来の用途では微細な生成物例えば98%が200メッシュの網目を通過する生成物を必要とする。従来の管式炉による方法では鉍石を粗砕し、次いで最終粒径の大きさに粉碎し、最後に還元する。一方、本発明の方法に於ては、単に粗砕(例えばすべての粒子が $3/8$ インチの網目を通過するまで)するだけで、次いでこれを還元し最後に所望の大きさに粉碎するのである。還元した鉍石は極めて粉碎し易く、この為原鉍石を粉碎するよりも著しく粉碎し易い。粉碎費の相異は極めて重要である。

パイル還元に対して次の如き条件を付け加えねばならない。

(a) 上述したすべてのベット状圏域は化学反応の対応する相互作用と共にパイル還元を利用することができ;又ガス速度及び鉍石の粒子の大きさの函数として熱平衡の変化に利用することが

23

できる。

- (b) バイル還元の場合に於て還元圈及び予熱圈を通過するガス速度の変化に特別の考慮をしなければならない。ガス-空気をバイルに一定量で供給する場合には、バイルの大きさが生長するにつれて外側圈域を通過する単位面積当りのガス流は低下すること明らかである。従つて上述の議論により空気対メタンの比を増加して適当な反応圈温度を保持せねばならぬ。或いは又ガス流速と表面積が相関すること勿論である。実際には、ガス供給速度よりガス-空気比を変えることが更に便利である。

- (c) バイルの側面部分に供給される鉍石のセグレーション（分離）は鉍石のうち篩寸法により大きいものが増加するに従つて顕著である。従つてバイルの制限される断面は鉍石の粒子の大きさの直接函数として増加する。

コーン還元

回分式還元を第5図に示す如く円錐形容器中で行う場合には、或る種の利点を認めることができる。

- (a) 水平線に対して約65度の角度に側面部11を有する逆円錐形容器10中に含有される鉍石の場合には、ガス流のパターンは平らな反応面が生ずるようなそれである。即ち単位表面に当りのガス流速が円錐形容器内の垂直方向の任意の高さに於てはこの高さの水平面全体に亘り略均一となるのである。このことにより原料鉍石の供給が簡単になる。第5図に示す構造の他の部分は：容器10の尖端13は触媒作用部に突出し、この触媒作用部は図示する如く容器10の形態に類似する逆円錐形15をなす。この触媒作用部の頂部16には開口18を備え、この内に容器10の尖端部出口20が突出し、上記頂部は容器10から触媒作用部15内に重力により落下する固形粒子が触媒作用部15の頂部又は屋根のすぐ下に安息角をとる様な水平寸法を有し、空気-メタンガス混合物が導管21を経て導入し得る自由空間19を安息角上に残す。触媒作用部15を冷却用容器25上に設ける。粒状固体分は触媒作用部15から冷却器25内に重力により落下する。触媒作用部15の尖端排出口26は冷却器25の頂部表面の開口27に気密に取付ける。

24

- (b) 鉍石の円錐体10内に所要高さ迄充填してから鉍石表面12にまで反応を進行させ、符号25で示す如く任意の従来の制御した大気冷却機構を通して還元したMnOを取出すことができる。実際には、高温MnOの最後の部分を円錐形容器の底部に残し、新しい回分反応用の触媒を提供する。

移動ベッド又は連続ベッド

MnOを上記の円錐形容器から連続取出す場合には、ガス流パターンと鉍石の流れパターンとが互いに関連を有しない為に機械的補正を行わねばならない。上述した如く、還元速度は床の全表面に亘り略均一であるが、鉍石は中心部を通つて移動する傾向がある。新しい原鉍石を中心部だけに供給する場合には、床の外側部を通り抜ける還元用ガスは還元用に用いられず、中心部を通る還元用ガスは原鉍石床を還元するには不十分となる。

この問題を解決する1方法はベッドの周辺部だけに原鉍石を供給し、簡単な一連の回転移動をさせることにより中心部へ漸次鉍石を移動させることである。この操作は第5図に簡単に例示してある。即ち容器10の右側頂部から供給鉍石ベッドの外周辺部に原鉍石を供給し漸次床の表面の中心部へ向つて内側に移動させる。このことによりベッドの表面全体に亘り通過する還元ガスを還元用に用いることができ同時に均一な鉍石の流れを形成させることができる。

⑦特許請求の範囲

1 マンガン鉍のマンガン含有分が主としてマンガンの高次酸化物であり、普通の大きさの粒子分布を有するマンガン鉍をMnOに還元する方法において：

ガス分布室の上流部にMnO-含有鉍石の最初の層を形成し；

前記最初の鉍石の層をその内部の温度が少なくとも427℃(800°F)に達するまで加熱し；

前記ガス分布室を通つて前記層にメタンに富んだ炭化水素ガス-空気の混合物であつてその比を制御した混合物を導入して、前記層のMnOとの接触分解によりその場でCOとH₂とに富む還元ガス混合物を生成させ；

前記層に、該層の外面部の温度分布を実質的に均一にし且つ維持するように未還元鉍石を比較的薄い層で順次供給し；

25

前記還元ガス混合物を隣接する未還元鉍石層内を通つて外方に向つて通過させてマンガン的高次酸化物を MnO に還元する活性還元圈を形成し且つこれを維持し；

前記還元ガス混合物を流しつづけながら同時に 5
前記マンガン鉍石の供給を継続して、前記活性還元圈に隣接する未還元鉍石の層の厚さを実質的に均一に維持し；

そして前記活性還元圈に隣接する未還元鉍石の

26

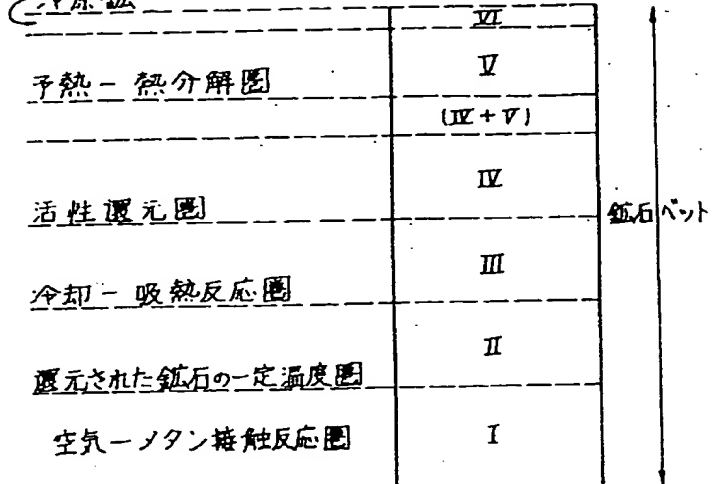
層の厚さを実質的に均一に維持することが不可能となつた時に鉍石の供給を停止する；
ことを特徴とする、前記マンガン鉍石の還元方法。

⑤引用文献

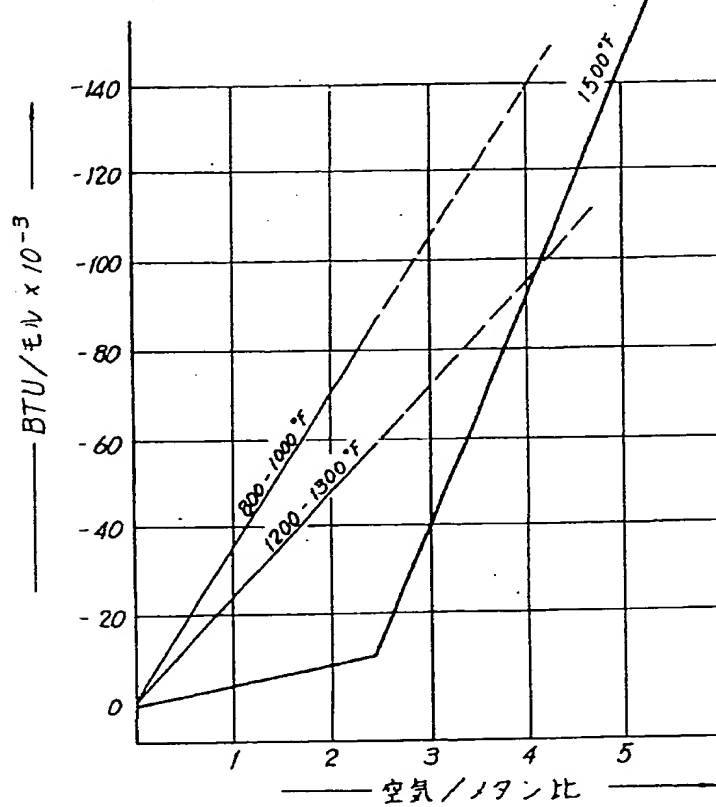
特 許 181119

特 許 180635

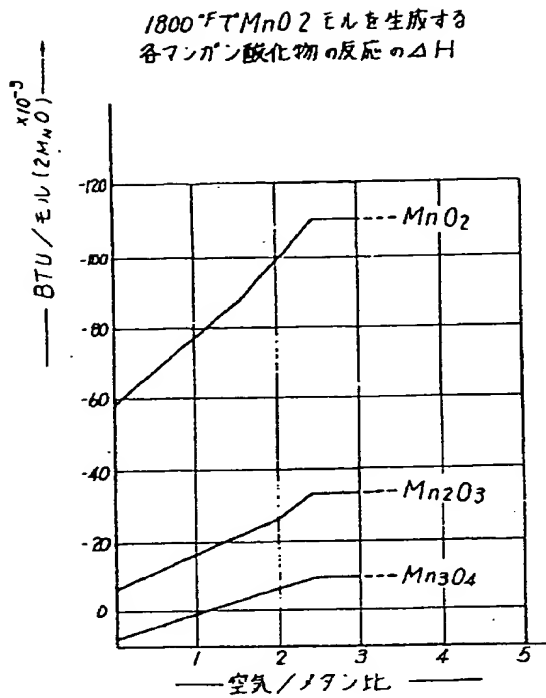
第1図 冷原鉱



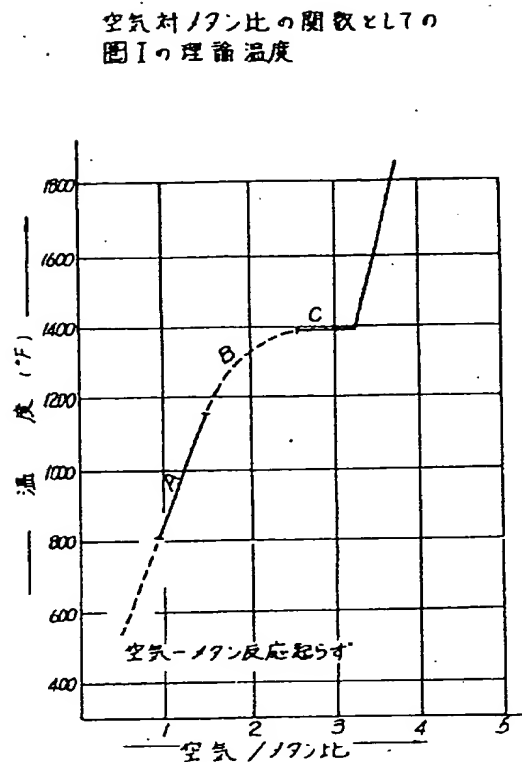
第2図

メタン1モルについての空気-メタン反応の ΔH 

第3図



第4図



第5図

